

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172417

(P2001-172417A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	M 4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y 4 F 0 0 6
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 F 1 0 0
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 H 0 2 0
183/08		183/08	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-355171

(22) 出願日 平成11年12月14日 (1999.12.14)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 寺西 豊幸

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 小林 浩明

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水膜被覆物品の製造方法、およびそれに用いる撥水膜被覆用液組成物

(57) 【要約】

【課題】 水滴の転がり性が優れ、高い耐擦傷性および高い耐候性を有する撥水性物品を、優れた生産性で焼成工程を必要とせずに製造する方法の提供を目的とする。さらに、寿命の長い撥水性被覆用組成物の提供を目的とする。

【解決手段】 シリコンアルコキシド（またはその加水分解物）とフルオロアルキル基含有シラン化合物を溶媒（特にアルコール）に溶解したコーティング液を基材に塗布、乾燥する撥水膜被覆物品を製造する方法において、塗布または／および乾燥する環境は、酸またはアルカリの雰囲気で行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンアルコキシドまたはその加水分解物とフルオロアルキル基含有シラン化合物を溶媒に溶解したコーティング液を基材に塗布、乾燥する撓水膜被覆物品を製造する方法において、前記塗布または／および乾燥する環境の少なくとも一部を、酸またはアルカリの雰囲気で行うことを特徴とする撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項2】 前記コーティング液は、

(A) シリコンアルコキシドまたはその加水分解物
(シリカ換算) 0.01～2重量%、

(B) フルオロアルキル基含有シラン化合物
(シリカ換算) 0.00001～0.15重量%、
を含有する請求項1に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項3】 前記コーティング液は、

(A) シリコンアルコキシドまたはその加水分解物
(シリカ換算) 0.01～0.6重量%、

(B) フルオロアルキル基含有シラン化合物
(シリカ換算) 0.0001～0.03重量%、
を含有する請求項1または2に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項4】 前記コーティング液は、その中のシリコンアルコキシドを単量体（加水分解物を含む）または20量体未満の重合体の形で存在せしめてあることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項5】 前記塗布・乾燥した後の膜が5～200nmの厚みになるように前記コーティング液を前記基材表面に塗布する請求項1～4のいずれか1項に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項6】 前記シリコンアルコキシドは、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランである請求項1～5のいずれか1項に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項7】 前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、フルオロアルキル基を含有し、かつ、アルコキシル基、アシロキシ基、または塩素基を含有するものである請求項1～6のいずれか1項に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項8】 前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、3-ヘptaデカフルオロデシルトリメトキシシランである請求項7記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項9】 前記塗布または／および乾燥する環境は、塩酸ガスの雰囲気である請求項1～8のいずれか1項に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項10】 前記溶媒はアルコール系溶媒である請求項1～9のいずれか1項に記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項11】 前記基材は、透明なガラス板である請

求項1～10のいずれかに記載の撓水膜被覆物品の製造方法。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項に記載の方法で得られる撓水膜被覆物品。

【請求項13】 基材と、その基材表面にゾルゲル法により被覆された、酸化珪素を主成分としフルオロアルキル基を含有する撓水皮膜からなり、該撓水皮膜の表面が算術平均粗さ(Ra)=0.5nm以下で、かつ十点平均粗さ(Rz)=5.0nm以下の粗さを有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法で得られる撓水膜被覆物品。

【請求項14】 基材と、その基材表面にゾルゲル法により被覆された、酸化珪素を主成分としフルオロアルキル基を含有する撓水皮膜からなり、該撓水皮膜の表面におけるフッ素濃度が、フッ素原子と珪素原子との原子比で表して0.8以上である、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法で得られる撓水膜被覆物品。

【請求項15】 シリコンアルコキシド、フルオロアルキル基含有シラン化合物、を溶媒に溶解してなり、シリコンアルコキシドをその単量体（加水分解物を含む）または20量体未満の重合体の形で存在せしめてあることを特徴とする撓水膜被覆用液組成物。

【請求項16】

(A) シリコンアルコキシドまたはその加水分解物
(シリカ換算) 0.01～2重量%、

(B) フルオロアルキル基含有シラン化合物
(シリカ換算) 0.00001～0.15重量%、

(C) アルコール 残部、
からなる撓水膜被覆用液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に撓水膜が被覆された物品の製造方法、撓水膜被覆物品、およびそれに用いる撓水膜被覆用液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】まず従来技術としては、ガラスその他の基材の表面に撓水性皮膜を形成させる際に、撓水性皮膜の耐久性能を高めることを目的として、基材と撓水層との間にシリカ等の下地層を形成する技術が知られている。なお当該下地膜は、基材と撓水性皮膜との結合強度を向上させること、および基材がアルカリ成分を含む場合にアルカリ成分の拡散を防止する効果を奏する。

【0003】この下地層および撓水性皮膜を形成する方法としては、以下の2つが知られている。すなわち、基材にシリカ等の下地膜を形成した後に撓水膜を形成する2層膜構造とする方法と、下地成分と撓水性成分を混合した液を基材に成膜し、単層膜で下地層と撓水層を形成させる方法である。

【0004】後者の単層膜で下地層と撓水層を形成する方法が、成膜工程が少なく生産性に優れている。この方

法については、(1)特公昭63-24554号、(2)特開昭61-215235号、(3)特開昭64-68477号、(4)特開平4-338137号、(5)特開平8-239653号等に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術では、コーティング液中に酸やアルカリの触媒を添加し、加水分解および縮重合の反応を促進させるか、焼成による熱エネルギーを利用して反応させていた。

【0006】例えば、(1)特公昭63-24554号、(2)特開昭61-215235号、(4)特開平4-338137号に開示された技術では、フルオロアルキル基含有シランとシリコンアルコキシドを加水分解し、塗布前の被覆用溶液中で縮重合体および共縮重合体を形成させることになる。このため、形成された撥水性皮膜の緻密性が低く、緻密性を上げるために焼成工程が必要となる。また(3)特開昭64-68477号に開示された技術を除き、皮膜用組成物の寿命が短い。これらはコスト上昇の要因となる。

【0007】また、(5)特開平8-239653号に開示された技術では、その被覆用組成物に用いるクロロシランのクロロシリル基は極めて反応性が高い。このため、塗布液の調合および保存を水を含まない環境で行う必要がある。また皮膜用組成物の寿命が短い。これらはコスト上昇の要因となる。さらに皮膜表面に微細な凹凸が形成されるため、皮膜の耐擦傷性が低い、といった不具合点もあった。

【0008】また上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)のいずれの場合でも、・表面凹凸がある、・撥水基の配向性が悪い、・表面の撥水基密度が低い等の理由で、水滴の転がり性が悪いという問題点があった。

【0009】そこで本発明は、水滴の転がり性が優れ、高い耐擦傷性および高い耐候性を有する撥水膜被覆用物品を、優れた生産性で、焼成工程を必要とせずに製造できる方法の提供を目的とする。

【0010】さらに寿命の長い撥水膜被覆用液組成物の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、請求項1の発明として、シリコンアルコキシドまたはその加水分解物とフルオロアルキル基含有シラン化合物を溶媒に溶解したコーティング液を基材に塗布、乾燥する撥水膜被覆物品を製造する方法において、前記塗布または／および乾燥する環境の少なくとも一部を、酸またはアルカリの雰囲気で行うことを特徴とする撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0012】請求項2の発明として、前記コーティング液は、

(A) シリコンアルコキシドまたはその加水分解物
(シリカ換算) 0.01~2重量%、

(B) フルオロアルキル基含有シラン化合物

(シリカ換算) 0.00001~0.15重量%、
を含有する請求項1に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0013】請求項3の発明として、前記コーティング液は、

(A) シリコンアルコキシドまたはその加水分解物

(シリカ換算) 0.01~0.6重量%、

(B) フルオロアルキル基含有シラン化合物

(シリカ換算) 0.0001~0.03重量%、
を含有する請求項1または2に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0014】請求項4の発明として、前記コーティング液は、その中のシリコンアルコキシドを単量体(加水分解物を含む)または20量体未満の重合体の形で存在せしめてあることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0015】請求項5の発明として、前記塗布・乾燥した後の膜が5~200nmの厚みになるように前記コーティング液を前記基材表面に塗布する請求項1~4のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0016】請求項6の発明として、前記シリコンアルコキシドは、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランである請求項1~5のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0017】請求項7の発明として、前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、フルオロアルキル基を含有し、かつ、アルコキシル基、アシロキシ基、または塩素基を含有するものである請求項1~6のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0018】請求項8の発明として、前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、3-ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランである請求項7記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0019】請求項9の発明として、前記塗布または／および乾燥する環境は、塩酸ガスの雰囲気である請求項1~8のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0020】請求項10の発明として、前記溶媒はアルコール系溶媒である請求項1~9のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0021】請求項11の発明として、前記基材は、透明なガラス板である請求項1~10のいずれかに記載の撥水膜被覆物品の製造方法である。

【0022】請求項12の発明として、請求項1~11のいずれか1項に記載の方法で得られる撥水膜被覆物品である。

【0023】請求項13の発明として、基材と、その基材表面にゾルゲル法により被覆された、酸化珪素を主成分としフルオロアルキル基を含有する撥水皮膜からな

り、該撓水皮膜の表面が算術平均粗さ(Ra)=0.5nm以下で、かつ十点平均粗さ(Rz)=5.0nm以下の粗さを有する、請求項1~11のいずれか1項に記載の方法で得られる撓水膜被覆物品である。

【0024】請求項14の発明として、基材と、その基材表面にゾルゲル法により被覆された、酸化珪素を主成分としフルオロアルキル基を含有する撓水皮膜からなり、該撓水皮膜の表面におけるフッ素濃度が、フッ素原子と珪素原子との原子比で表して0.8以上である、請求項1~11のいずれか1項に記載の方法で得られる撓水膜被覆物品である。

【0025】請求項15の発明として、シリコンアルコキシド、フルオロアルキル基含有シラン化合物、を溶媒に溶解してなり、シリコンアルコキシドをその単量体(加水分解物を含む)または20量体未満の重合体の形で存在せしめてあることを特徴とする撓水膜被覆用液組成物である。

【0026】請求項16の発明として、

(A) シリコンアルコキシドまたはその加水分解物

(シリカ換算)

0.01~2重量%、

(B) フルオロアルキル基含有シラン化合物

(シリカ換算)

0.00001~0.15重量%、

(C) アルコール

残部、

からなる撓水膜被覆用液組成物である。

【0027】本発明の特徴は、撓水膜被覆コーティング液中に触媒を添加せずに、塗布または/および乾燥の環境の少なくとも一部を酸またはアルカリの雰囲気で行うことによって、雰囲気から膜中に触媒となる酸またはアルカリを取り込み、反応させることである。

【0028】したがって、コーティング液中に触媒を含まないため、シリコンアルコキシドおよびフルオロアルキル基含有シラン化合物の反応は、液中では進まない。その結果、コーティング液の寿命を非常に長く保つことが可能となる。

*【0029】また、雰囲気から膜中に触媒を取り込むことは、短時間で可能である。このため、本発明による製造方法は、生産性が高い。さらに本発明では、基本的に焼成工程を必要としないので、いっそう生産性を上げることが可能である。

【0030】さらに本発明の方法では、膜中において自然に撓水基が、被覆最表面に集中しかつ表面方向に配列する傾向にある。したがって、従来のように後から化学吸着や手塗り等で撓水处理するよりも、撓水膜被覆表面において撓水基の配向性がよく、かつ表面における撓水基の密度が高い撓水膜被覆を形成することができる。

【0031】また、アルコール等の溶媒に、均一に溶解したシリコンアルコキシドとフルオロアルキル基含有シラン化合物が、常温で緻密な撓水膜被覆を形成する。さらに、アルコキシドが、コーティング液中で単量体もしくは重合度の低い状態で存在している。このため、得られる表面は極めて平滑性に優れている。

【0032】本発明により得られる撓水膜被覆物品は、非常に優れた水滴の転がり性と耐擦傷性、耐候性を有している。その理由は、以下の3点である。

- ・撓水基の配向性がよい
- ・撓水基の密度が高い
- ・表面平滑性がよい

【0033】

【発明の実施の形態】本発明を以下の実施例にて説明する。

【0034】[実施例1] エタノール 100gに、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.02gとテトラエトキシシラン 0.6gを添加し、30分間攪拌し、撓水膜被覆用溶液を得た。撓水膜被覆用溶液の組成を表1に示す。また後述する実施例および比較例と共に、各サンプルの組成を表1に示す。

【0035】

【表1】

	EtOH(g)	FAS(g)	TEOS(g)				
実施例							
1	100	0.02	0.6				
2	100	0.02	0.6				
3	100	0.005	0.6				
4	100	0.05	0.6				
5	100	0.02	0.3				
6	100	0.02	2.0				
7	100	0.1	3.0				
比較例							
	溶媒	FAS(g)	TEOS(g)	水(g)	触媒(g)	SiCl ₄ (g)	Cl-FAS(g)
1	81.2	0.26	9.5	4.04	5.0		

7					8		
	EtOH(g)				0.1N-HCl		
4	85.3	1.92	40.0	16.6	20.8		
	EtOH(g)				0.1N-HCl		
6	40.0	--	--	16.6	20.8	1	1
	AK225(g)				0.1N-HCl		
7	79.24	--	--	--	20.8	0.36	0.4
	ISO-L(g)				0.1N-HCl		
8	100	0.02	0.6	--	2		
	EtOH(g)				(c-HCl)		

【0036】

* * 【表2】

	テトラエトキシシラン (シカ換算 重量%(A))	珪素含有シリカ基 含有シリカ化合 物(シカ換算、 重量%(B))	テトラエトキシシラン の 重合度	1ヶ月室温 保管後の テトラエトキシシランの 重合度
実施例				
1	0.17	0.0021	1~2	1~2
2	0.17	0.0021	1~2	1~2
3	0.17	0.0005	1~2	1~2
4	0.17	0.0053	1~2	1~2
5	0.086	0.0021	1~2	1~2
6	0.57	0.0021	1~2	1~2
7	0.84	0.0103	1~2	1~2
比較例				
1	0.55	0.0055	4~30	6~50
4	7.0	0.12	4~30	6~50
8	0.17	0.0021	1~3	4~30

この被覆用溶液をフーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT-NMR; 日本電子製「EX270」) を用いて測定した。その結果、テトラエトキシシラン単量体 (およびその (部分) 加水分解物) の存在を表すケミカルシフトの吸収ピークのみが観察され、3量体以上の重合体の存在を示す吸収ピークは検出されなかった。なお、テトラエトキシシラン単量体の存在を表すケミカルシフトの吸収ピークは、(-82ppm) であり、2量体のそれは (-89ppm) であり、3量体のそれは (-96ppm) である。

【0037】そしてこの被覆用溶液は、シリカ換算で0.17重量%のテトラエトキシシランと、シリカ (SiO₂) 換算で0.002重量%のヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランを含有していた (表2参照)。

【0038】また、この撥水膜被覆用溶液を室温で1ヶ月間保管した後、同様の測定を行ったところ、前記測定結果と同じ3量体以上の重合体は検出されなかった。これから、この撥水膜被覆用溶液では液中で反応が進んで※50

※いないことがわかる。このことから、この溶液が長寿命であることがわかる。

【0039】この撥水膜被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、直ぐに塩酸ガス雰囲気中で約5分間放置し、その後湿度30%、室温下で約1分間乾燥し、撥水処理ガラス板を得た。

【0040】得られた撥水処理ガラス板について、まずその撥水性を水の接触角で評価した。接触角計 (「CA-DT」、協和界面科学 (株) 製) を用い、2mgの重量の水滴をガラス板表面に滴下して、静的接触角を測定した。なおこの接触角の値が大きいほど、静的な撥水性が優れていることを表している。

【0041】また、水滴が撥水処理ガラス板の表面を転がる性能は、傾斜角度を用いて評価した。この傾斜角度は、水平に配置した撥水処理ガラス板表面に直径5mmの水滴を置き、撥水処理ガラス板を徐々に傾斜させて、その表面に置かれた水滴が転がり始めるときのガラス板の角度 (= 臨界傾斜角) として測定される。

【0042】この臨界傾斜角が小さいほど、動的な撥水性が優れていると評価できる。例えば、この臨界傾斜角が小さいと、走行中の自動車のフロントガラス窓に付着した雨滴が飛散しやすく、運転者の視界が妨げられにくいことを表している。

【0043】また、得られた撥水处理ガラスの表面の平滑性は、原子間力顕微鏡（「SPI3700」、セイコー電子（株）製）を用いて、サイクリックコンタクトモードにて、ガラスの表面形状を測定して評価を行った。すなわち、撥水处理ガラスの表面粗さは、算術平均粗さ

【0044】次に、耐候性は撥水处理ガラスに、紫外線を照射して評価した。耐紫外線試験機（「アイスーパーUVテスター W-13」、岩崎電気製）を用いて、以下の条件で、試験を行った。

・紫外線強度：76±2mW/cm²、

・ブラックパネル温度：48±2℃、

10

*・照射サイクル：（照射20時間、暗黒4時間）／サイクル、なお1時間毎に30秒間イオン交換水シャワーリングする

・照射時間：400時間

そして照射後に、水の接触角および臨界傾斜角を測定した。

【0045】また、耐摩耗性は以下の試験により評価した。耐摩耗性試験は、往復摩耗試験機（新東科学（株）製）に乾布を取り付けて、荷重0.3kg/cm²の条件で、撥水膜被覆表面を3000回往復摺動させた。その後水の接触角および臨界傾斜角を測定した。また撥水膜被覆の厚みを透過型電子顕微鏡により測定した。以下の述べる実施例および比較例と共に、各サンプルの測定結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

サンプル	撥水膜被覆		初期	撥水膜被覆	耐候性試験	耐摩耗試験後
	膜厚 (nm)	初期 接触角 (度)	臨界	表面粗さ	後接触角／	接触角／
			傾斜角 (度)	Ra/Rz (nm)/(nm)	臨界傾斜角 (度)／(度)	臨界傾斜角 (度)／(度)
実施例1	40	112	7	0.4/ 3.5	88／18	103／10
実施例2	40	111	6	0.4/ 4.1	84／19	104／ 9
実施例3	40	106	9	0.3/ 2.5	81／22	101／10
実施例4	40	113	5	0.4/ 3.9	89／16	101／10
実施例5	20	111	6	0.5/ 4.4	83／21	98／12
実施例6	100	112	5	0.2/ 2.6	88／17	106／ 8
実施例7	60	113	4	0.3/ 2.9	88／16	107／ 8
比較例1	60	101	15	0.3/ 6.2	65／35	96／18
比較例2	80	102	13	0.3/ 5.7	61／39	76／31
比較例3	60	92	23	0.5/ 9.1	60／37	71／33
比較例4	100	104	18	0.6/ 8.6	67／38	97／20
比較例5	100	94	22	0.6/10.2	61／35	69／32
比較例6	10	112	34	7.9/29.8	85／33	71／39
比較例7	10	110	18	3.2/19.3	83／22	38／46
比較例8	40	111	6	0.4/ 3.0	85／18	106／ 9
比較例9	40	99	14	0.6/ 6.7	75／34	97／18

【0047】[実施例2] 実施例1と同様に作製した撥水膜被覆用溶液を、塩酸ガス雰囲気中で、洗浄したガラス基板の表面上にフローコート法にて塗布し、そのまま塩酸ガス雰囲気中で約5分間放置し、その後温度30%、室温下で約1分間乾燥し、撥水处理ガラス板を得た。

【0048】[実施例3および4] 実施例1において、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの添加量を、0.005g、または0.05gに変更した以外 ※50

※は、実施例1と同様にして撥水膜被覆用溶液を調合した。撥水膜被覆用溶液の組成を表1に示す。

【0049】そしてこの撥水膜被覆用溶液を用いて実施例1と同様に、塗布・乾燥して撥水处理ガラス板を得た。実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。なお、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの添加量が、0.005gおよび0.05gの場合を、それぞれ実施例3および実施例4とする。

【0050】なお表1の「シリコンアルコキシドの重合

度」の欄には、実施例1で述べた方法と同様に測定して、検出されたテトラエトキシシラン（およびその（部分）加水分解物）の重合度の最小値（単量体は1）と最大値の範囲で表している。

【0051】[実施例5および6] 実施例1において、テトラエトキシシラン添加量を、0.3g、または2.0gに変更した以外は、実施例1と同様にして撈水膜被覆用溶液を調合した。さらにこの溶液を用いて、実施例1と同様に撈水処理ガラス板を得た。テトラエトキシシランの添加量が0.3gおよび2.0gの場合を、それぞれ実施例5および実施例6とする。撈水膜被覆用溶液の組成を表1に示し、実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。

【0052】[実施例7] エタノール 100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.1gとテトラエトキシシラン 3.0gを添加し、30分間撈拌し、撈水膜被覆用溶液を得た。洗浄したガラス基板を、塩酸ガス雰囲気中で、上記撈水膜被覆用溶液の浴に浸漬させ、100mm/分の速度で引き上げた後、30%RH、室温で約1分間、乾燥させて撈水処理ガラス板を得た。撈水膜被覆用溶液の組成を表1に示し、実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。

【0053】実施例1～7で得られた撈水処理ガラス板は、106度以上の初期接触角および9度以下の初期臨界傾斜角を示し、優れた撈水性を有することがわかる。耐候性試験後の接触角および臨界傾斜角は、それぞれ80度以上および22度以下であり、撈水性はやや低下している。耐摩耗性試験後の接触角および臨界傾斜角は、それぞれ98度以上および12度以下であり、優れた耐擦傷性を有することがわかる。

【0054】さらに実施例1～7で得られた撈水処理ガラス板をX線光電子分光法（ESCA）分析したところ、表面ではFとSiの原子比でF/Si=0.8～1.5であり、内部では酸化珪素からなることがわかった。つまり、撈水膜被覆の表面には、撈水基であるフルオロアルキル基が多量存在していることがわかった。

【0055】また、撈水膜被覆の厚みは20～100nmであり、その被覆の表面粗さはRaが0.5nm以下でかつRz=5.0nm以下であった。この結果、撈水膜被覆表面の平滑性は優れていることが確かめられた。

【0056】さらに、実施例1～7で使用した撈水膜被覆用溶液は、いずれもその中にテトラエトキシシランは単量体または20量体未満の重合体のみが含まれており、20量体以上の重合度を有するテトラエトキシシランを含有していなかった。

【0057】また、これらの撈水膜被覆用溶液を室温で1ヶ月間保管した後も、溶液中のテトラエトキシシランの重合物は変化せず、液中で反応が進んでいないことが示された。さらにこれらの撈水膜被覆用溶液を用いて作製した撈水処理ガラス板は、初期接触角および初期臨界

傾斜角、耐候性能、耐摩耗性能ともに変化が見られなかった。

【0058】[比較例1] エタノール 81.2gに、テトラエトキシシラン 9.5gとヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.26gを添加し、20分間撈拌し、次いでこれに水 4.04gと0.1N塩酸 5.0gを加えて2時間撈拌した。つぎに、この溶液を密封容器に入れて25℃で10日間静置して溶液を得た。この溶液をエタノールで5倍に希釈して撈水処理液を得た。この撈水膜被覆用溶液の組成等を表1に示した。また、後述する比較例のそれについても表1に示した。

【0059】この撈水処理液を洗浄したガラス基板上にフローコート法にて塗布し、それを湿度30%、温度21℃の乾燥室内で乾燥させた後、さらに大気中で120℃で、20分間乾燥させ、次に250℃で1時間焼成して、撈水処理ガラス板を得た。実施例1と同様に測定した結果を表2に示した。また、後述する比較例の測定した結果についても表2に示した。

【0060】さらに、撈水膜被覆の表面層におけるフルオロアルキル基は、FとSiの原子比でF/Si=0.5（ESCA）であり、フルオロアルキル基が少ないことが確かめられた。

【0061】[比較例2] 比較例1において、上記の250℃での1時間焼成を行わずに、塗布・乾燥のみ行って得られた撈水処理ガラス板を比較例2とした。

【0062】表3よりわかるように、この比較例2では、特に耐摩耗試験後の特性がよくない。その理由は定かではないが、以下のように推定される。すなわち、撈水膜被覆用溶液（希釈前）中のテトラエトキシシランの濃度が高く、しかも調合後に10日間静置したために、塗布前の撈水膜被覆用溶液中でテトラエトキシシランの加水分解および縮重合反応が進み、テトラエトキシシランの20量体以上の重合体が生成したため、と考えられる。

【0063】[比較例3] さらに、比較例1における撈水膜被覆用溶液を室温で1ヶ月間保管した後、上述した同じ評価を行ったところ、溶液中のテトラエトキシシランの重合物も大きく変化しており、液中で反応が進んでいることが確認された。さらに、この液を用いて比較例1と同様に作製した撈水処理ガラス板を比較例3とした。

【0064】[比較例4] エタノール 85.3gにテトラエトキシシラン40gとヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 1.92gを添加し、20分間撈拌し、次いで水16.6gと0.1N塩酸20.8gを加えて2時間撈拌し、これを密閉容器に入れ、25℃で24時間放置して撈水膜被覆用溶液を得た。洗浄したガラス基板をこの撈水膜被覆用溶液に浸漬し、引き上げて塗布し、乾燥後、250℃で1時間焼成して、撈水処理

ガラス板を得た。

【0065】[比較例5]さらに、この撈水膜被覆用溶液を室温で1ヶ月間保管した後、同じ評価を行ったところ、溶液中のテトラエトキシシランの重合物も大きく変化しており、液中で反応が進んでいることが確認された。さらに、この液を用いて作製した撈水処理ガラス板を比較例5とした。

【0066】[比較例6]フロン系溶媒として、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ （「アサヒクリンAK-225」、旭硝子製）40gに、テトラクロロシラン 1gとヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン 1gを添加し、30分間攪拌して撈水膜被覆用溶液を得た。

【0067】撈水膜被覆用溶液中にテトラクロロシランは、単量体または2量体で含まれていた。この撈水膜被覆用溶液を洗浄したガラス基板上に、湿度30%、室温下で木綿パッドにて塗布し、乾燥後、93℃で1時間焼成し、焼成後に過剰のシランを溶媒洗浄によりガラス表面から除去し、撈水処理ガラス板を得た。

【0068】表3よりわかるように、この比較例6では、水滴の臨界傾斜角がよくない。その理由は定かではないが、以下のように推定される。すなわち、フッ素系溶媒にテトラクロロシランが均一に溶解しないので、成膜時の被覆中に濃度ムラが発生し、乾燥後の撈水被覆表面に微少な凹凸が形成されるため、と考えられる。

【0069】[比較例7]イソパラフィン系炭化水素溶媒（「アイソパーL」、エクソン製）79.24gにテトラクロロシラン 0.36gとヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン 0.4gを添加し、30分間攪拌して撈水膜被覆用溶液を得た。撈水膜被覆用溶液は、その中にテトラクロロシランは単量体または2量体

【0070】この撈水膜被覆用溶液を洗浄したガラス基板上に、湿度30%、室温下でフローコートにて塗布し、乾燥後に過剰のシランを溶媒洗浄によりガラス表面から除去し、撈水処理ガラス板を得た。実施例1と同様に測定した結果を表3に示す。

【0071】[比較例8]エタノール 100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.02gとテトラエトキシシラン 0.6gを添加し、30分間攪拌し、次いで濃塩酸（関東化学製）2gを攪拌しながら添加し、撈水膜被覆用溶液を得た。

【0072】この撈水膜被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、室温で約1分乾燥させて撈水処理ガラス板を得た。

【0073】その被覆の外側表面層には、FとSiの原子比でF/Si=1.3であることがX線光電子分光法（ESCA）で確かめられた。また、撈水膜被覆用溶液のテトラエトキシシランの重合物も、1~3量体であることが確認された。

【0074】[比較例9]しかし、この撈水膜被覆用溶液を室温で1ヶ月間保管した後、同じ評価を行ったところ、溶液中のテトラエトキシシランの重合物が大きく変化しており、液中で反応が進んでいることが確認された。さらに、この液を用いて作製した撈水処理ガラス板を比較例9とした。

【0075】表3に示すように、比較例3、5および9を除き、いずれの比較例においても、初期接触角は優れていた。初期臨界傾斜角については、比較例8を除き、いずれの比較例においても、上述した実施例に比べて大きく、水滴の転がり性が悪いことがわかった。なお比較例8は上述の実施例と同程度であった。

【0076】また得られた撈水処理ガラスの表面粗さも、上述の実施例に比べて粗かった。さらに耐候性試験も、上述の実施例に比して劣っていることがわかった。さらに耐摩耗性も、上述の実施例に比して劣っていることがわかった。

【0077】

【発明の効果】以上の説明から把握できるように、本発明の特徴は、塗布または/および乾燥工程で、撈水膜被覆用溶液が酸またはアルカリの雰囲気中にさらされ、反応させることである。

【0078】したがって、撈水膜被覆用溶液中には触媒がないため、保管中に反応が進むことがない。その結果、液の寿命を非常に長く保つことが可能となる。

【0079】また基本的に、焼成工程を必要としないので、生産性が高い製造方法である。

【0080】さらに、成膜時において自然に撈水基が被覆表面に配向されるため、配向性のよい撈水膜被覆を形成することができる。加えて撈水膜被覆は、緻密であり平滑性に優れているので、非常に優れた水滴の転がり性と耐擦傷性、耐候性を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

C09K 3/18

識別記号

102

104

FI

C09K 3/18

テマコード(参考)

102

104

(72)発明者 小川 永史
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4D075 BB56Y CA02 CA32 CA36
DB13 EB16 EB42
4F006 AB39 BA11 CA02 CA06
4F100 AG00B AH05A AH06A AK52A
AT00B BA02 EH462 EJ582
EJ862 JA20A JB06 JB06A
JK14 JK15 JL00 JL02 JL09
JN01B YY00A
4H020 BA36
4J038 DL021 DL031 JC31 JC32
KA06 NA07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172417

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C08J 7/04

B05D 7/24

B32B 9/00

C09D183/04

C09D183/08

C09K 3/18

(21)Application number : 11-355171

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1999

(72)Inventor : TERANISHI TOYOYUKI

KOBAYASHI HIROAKI

OGAWA NAGAFUMI

(54) METHOD FOR PRODUCING WATER-REPELLING FILM-COATED ARTICLE, AND WATER REPELLING FILM-COATING LIQUID COMPOSITION USED FOR THE METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a water-repelling film-coated article having an excellent water drop-rolling property, high scratch resistance and high weather resistance in excellent productivity without needing a baking process, and to provide a composition for water-repelling coating films having long lives.

SOLUTION: This method for producing the water-repelling film-coated article, comprising coating a coating liquid containing a silicone alkoxide (or its hydrolyzate) and a fluoroalkyl group-containing silane compound in a solvent (especially an alcohol) on a substrate and then drying the coated coating liquid is characterized by carrying out the coating process and/or the drying process in an acid or alkali atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the water-repellent film coating article characterized by performing said a part of environment [at least] applied or/and dried in the ambient atmosphere of an acid or alkali in the approach of manufacturing the water-repellent film coating article which applies to a base material and dries the coating liquid which dissolved a silicon alkoxide or its hydrolyzate, and a fluoro alkyl group content silane compound in the solvent.

[Claim 2] Said coating liquid is (A) silicon alkoxide or its hydrolyzate (silica conversion). 0.01 - 2 % of the weight, (B) fluoro alkyl group content silane compound (silica conversion) The manufacture approach of the water-repellent film coating article containing 0.00001 - 0.15 % of the weight according to claim 1.

[Claim 3] Said coating liquid is (A) silicon alkoxide or its hydrolyzate (silica conversion). 0.01 - 0.6 % of the weight, (B) fluoro alkyl group content silane compound (silica conversion) The manufacture approach of the water-repellent film coating article containing 0.0001 - 0.03 % of the weight according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Said coating liquid is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-3 characterized by making the silicon alkoxide in it have existed in the form of a monomer (hydrolyzate is included) or the polymer of less than 20 ****s.

[Claim 5] The manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-4 which apply said coating liquid to said base material front face so that said spreading and the film after drying may become the thickness of 5-200nm.

[Claim 6] Said silicon alkoxide is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-5 which are a tetramethoxy silane or a tetra-ethoxy silane.

[Claim 7] Said fluoro alkyl group content silane compound is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-6 which are what contains a fluoro alkyl group and contains an alkoxyl group, an acyloxy radical, or a chlorine radical.

[Claim 8] Said fluoro alkyl group content silane compound is the manufacture approach of the water-repellent film coating article according to claim 7 which is 3-heptadecafluorodecyl trimethoxysilane.

[Claim 9] Said environment applied or/and dried is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-8 which are the ambient atmospheres of hydrochloric acid gas.

[Claim 10] Said solvent is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-9 which are alcoholic system solvents.

[Claim 11] Said base material is the manufacture approach of the water-repellent film coating article according to claim 1 to 10 which is a transparent glass plate.

[Claim 12] The water-repellent film coating article obtained by the approach given in any 1 term of claims 1-11.

[Claim 13] from the water-repellent coat which uses as a principal component a base material and the oxidation silicon covered with the sol gel process by the base material front face, and contains a fluoro

alkyl group -- becoming -- the front face of this water-repellent coat -- less than [arithmetic mean granularity (Ra) =0.5nm] -- it is -- 10 [and] -- the water-repellent film coating article obtained by the approach given in any 1 term of claims 1-11 which has the granularity not more than point average-of-roughness-height (Rz) =5.0nm.

[Claim 14] The water-repellent film coating article which it becomes a base material from the water-repellent coat which was covered with the sol gel process by the base material front face, and which uses oxidation silicon as a principal component and contains a fluoro alkyl group, and the fluorine concentration in the front face of this water-repellent coat expresses with the atomic ratio of a fluorine atom and a silicon atom, and is obtained by the approach given in any 1 term of claims 1-11 which is 0.8 or more.

[Claim 15] A silicon alkoxide, the liquid constituent for water-repellent film covering characterized by coming to dissolve a fluoro alkyl group content silane compound in a solvent, and making a silicon alkoxide have existed in the form of the monomer (hydrolyzate is included) or the polymer of less than 20 ****s.

[Claim 16]

(A) a silicon alkoxide or its hydrolyzate (silica conversion) 0.01 - 2 % of the weight, and (B) fluoro alkyl group content silane compound (silica conversion) 0.00001 - 0.15 % of the weight, and (C) alcohol the remainder -- since -- becoming liquid constituent for water-repellent film covering.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the goods with which the water-repellent film was covered by the front face, a water-repellent film coating article, and the liquid constituent for water-repellent film covering used for it.

[0002]

[Description of the Prior Art] First, as a conventional technique, in case the water-repellent sex skin film is made to form in the front face of the base material of glass and others, the technique which forms substrate layers, such as a silica, between a base material and a hydrophobic layer for the purpose of raising the endurance ability of the water-repellent sex skin film is known. In addition, the substrate film concerned does so the effectiveness of preventing diffusion of an alkali component, when raising the bond strength of a base material and the water-repellent sex skin film and a base material contain an alkali component.

[0003] Following two are known as an approach of forming this substrate layer and the water-repellent sex skin film. That is, they are the approach of making it into the two-layer membrane structure which forms the water-repellent film, after forming substrate film, such as a silica, in a base material, and a method of forming the liquid which mixed the substrate component and the water-repellent component to a base material, and making a substrate layer and a hydrophobic layer form by monolayer.

[0004] The approach of forming a substrate layer and a hydrophobic layer by the latter monolayer excels [process / membrane formation] in productivity few. It is indicated by (1) JP,63-24554,B, (2) JP,61-215235,A, (3) JP,64-68477,A, (4) JP,4-338137,A, (5) JP,8-239653,A, etc. about this approach.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The catalyst of an acid or alkali is added in coating liquid, and the reaction of hydrolysis and condensation polymerization was promoted, or it was made to react with the conventional technique mentioned above using the heat energy by baking.

[0006] For example, a fluoro alkyl group content silane and a silicon alkoxide are hydrolyzed, and a condensation polymerization object and a copolycondensation object are made formed in the solution for covering before spreading with the technique indicated by (1) JP,63-24554,B, (2) JP,61-215235,A, and (4) JP,4-338137,A. For this reason, the compactness of the formed water-repellent sex skin film is low, and a baking process is needed in order to raise compactness. Moreover, except for the technique indicated by (3) JP,64-68477,A, the life of the constituent for coats is short. These cause a cost rise.

[0007] Moreover, the chlorosilyl radical of chlorosilane used for the constituent for covering with the technique indicated by (5) JP,8-239653,A has very high reactivity. For this reason, it is necessary to perform preparation and preservation of coating liquid in the environment which does not contain water. Moreover, the life of the constituent for coats is short. These cause a cost rise. Since detailed irregularity was furthermore formed in a coat front face, there was also a fault point that the abrasion-proof nature of a coat was low.

[0008] Moreover, in any [of the above (1), (2), (3), (4), and (5)] case, by the reasons nil why the water-

repellent radical consistency on the front face of - with the bad stacking tendency of - hydrofuge radical with - surface irregularity is low etc., waterdrop rolled and there was a trouble that a sex was bad.

[0009] Then, this invention is the productivity which waterdrop rolled, was excellent in the sex and was excellent in the goods for water-repellent film covering which have high abrasion-proof nature and high weatherability, and aims at offer of the approach of manufacturing without needing a baking process.

[0010] It aims at offer of the liquid constituent for water-repellent film covering with a still longer life.

[0011]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is the manufacture approach of the water-repellent film coating article characterized by performing said a part of environment [at least] applied or/and dried in the ambient atmosphere of an acid or alkali in the approach of manufacturing the water-repellent film coating article which applies to a base material and dries the coating liquid which dissolved a silicon alkoxide or its hydrolyzate, and a fluoro alkyl group content silane compound in the solvent as invention of claim 1.

[0012] As invention of claim 2, said coating liquid is (A) silicon alkoxide or its hydrolyzate (silica conversion). 0.01 - 2 % of the weight, (B) fluoro alkyl group content silane compound (silica conversion) It is the manufacture approach of the water-repellent film coating article containing 0.00001 - 0.15 % of the weight according to claim 1.

[0013] As invention of claim 3, said coating liquid is (A) silicon alkoxide or its hydrolyzate (silica conversion). 0.01 - 0.6 % of the weight, (B) fluoro alkyl group content silane compound (silica conversion) It is the manufacture approach of the water-repellent film coating article containing 0.0001 - 0.03 % of the weight according to claim 1 or 2.

[0014] As invention of claim 4, said coating liquid is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-3 characterized by making the silicon alkoxide in it have existed in the form of a monomer (hydrolyzate is included) or the polymer of less than 20 ****s.

[0015] It is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-4 which apply said coating liquid to said base material front face as invention of claim 5 so that said spreading and the film after drying may become the thickness of 5-200nm.

[0016] As invention of claim 6, said silicon alkoxide is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-5 which are a tetramethoxy silane or a tetra-ethoxy silane.

[0017] As invention of claim 7, said fluoro alkyl group content silane compound is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-6 which are what contains a fluoro alkyl group and contains an alkoxyl group, an acyloxy radical, or a chlorine radical.

[0018] As invention of claim 8, said fluoro alkyl group content silane compound is the manufacture approach of the water-repellent film coating article according to claim 7 which is 3-heptafluorodecyl trimethoxysilane.

[0019] As invention of claim 9, said environment applied or/and dried is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-8 which are the ambient atmospheres of hydrochloric acid gas.

[0020] As invention of claim 10, said solvent is the manufacture approach of a water-repellent film coating article given in any 1 term of claims 1-9 which are alcoholic system solvents.

[0021] As invention of claim 11, said base material is the manufacture approach of the water-repellent film coating article according to claim 1 to 10 which is a transparent glass plate.

[0022] It is the water-repellent film coating article obtained as invention of claim 12 by the approach given in any 1 term of claims 1-11.

[0023] As invention of claim 13, it becomes a base material from the water-repellent coat which was covered with the sol gel process by the base material front face and which uses oxidation silicon as a principal component and contains a fluoro alkyl group. The front face of this water-repellent coat less than [arithmetic mean granularity (Ra) =0.5nm] And it is the water-repellent film coating article which has the granularity not more than (Rz) =5.0nm in ten-point average coarseness and which is obtained by the approach given in any 1 term of claims 1-11.

[0024] It is the water-repellent film coating article which it becomes a base material from the water-repellent coat which was covered with the sol gel process by the base material front face, and which uses oxidation silicon as a principal component and contains a fluoro alkyl group as invention of claim 14, and the fluorine concentration in the front face of this water-repellent coat expresses with the atomic ratio of a fluorine atom and a silicon atom, and is obtained by the approach given in any 1 term of claims 1-11 which is 0.8 or more.

[0025] It is the liquid constituent for water-repellent film covering characterized by coming to dissolve a silicon alkoxide and a fluoro alkyl group content silane compound in a solvent, and making a silicon alkoxide have existed as invention of claim 15 in the form of the monomer (hydrolyzate is included) or the polymer of less than 20 ****s.

[0026] as invention of claim 16 -- (A) silicon alkoxide or its hydrolyzate (silica conversion) 0.01 - 2 % of the weight, and (B) fluoro alkyl group content silane compound (silica conversion) 0.00001 - 0.15 % of the weight, and (C) alcohol the remainder -- since -- it is the becoming liquid constituent for water-repellent film covering.

[0027] The description of this invention is making the acid or alkali used as a catalyst incorporate and react into the film from an ambient atmosphere by performing a part of environment [at least] of spreading or/and desiccation in the ambient atmosphere of an acid or alkali, without adding a catalyst in water-repellent film covering coating liquid.

[0028] Therefore, since a catalyst is not included in coating liquid, the reaction of a silicon alkoxide and a fluoro alkyl group content silane compound does not progress in liquid. Consequently, it becomes possible to keep the life of coating liquid very long.

[0029] Moreover, it is possible in a short time to incorporate a catalyst in the film from an ambient atmosphere. For this reason, the manufacture approach by this invention has high productivity. It is possible to raise productivity by this invention further furthermore, since a baking process is not needed fundamentally.

[0030] Furthermore by the approach of this invention, it is in the inclination which a water-repellent radical concentrates on a covering maximum front face automatically into the film, and is arranged in the direction of a front face. Therefore, water-repellent film covering with the stacking tendency of a water-repellent radical good in a water-repellent film covering front face and and the consistency of the water-repellent radical in a front face high rather than it gives a water-repellent finish by chemisorption, hand coating, etc. afterwards like before can be formed.

[0031] Moreover, the silicon alkoxide and fluoro alkyl group content silane compound which dissolved in solvents, such as alcohol, at homogeneity form precise water-repellent film covering in ordinary temperature. Furthermore, the alkoxide exists in the monomer or the condition that polymerization degree is low, in coating liquid. For this reason, the front face obtained is extremely excellent in smooth nature.

[0032] The waterdrop which was very excellent rolls and the water-repellent film coating article obtained by this invention has a sex, abrasion-proof nature, and weatherability. The reason is the following three points.

- - surface smooth nature with the high consistency of - hydrofuge radical with the sufficient stacking tendency of a water-repellent radical is good. [0033]

[Embodiment of the Invention] The following examples explain this invention.

[0034] [Example 1] ethanol To 100g, it is heptadecafluorodecyl trimethoxysilane. 0.02g and tetraethoxy silane 0.6g was added, it agitated for 30 minutes, and the solution for water-repellent film covering was obtained. The presentation of the solution for water-repellent film covering is shown in Table 1. Moreover, with the example and the example of a comparison which are mentioned later, the presentation of each sample is shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

----- EtOH (g) FAS (g) TEOS (g) -----														Example 1 100												
0.02	0.6	2	100	0.02	0.6	3	100	0.005	0.6	4	100	0.05	0.6	5	100	0.02	0.3	6	100	0.02	2.0	7	100	0.1	3.0	-----

-----	Solvent	FAS (g)	TEOS (g)	Water (g)	Catalyst (g)	SiCl ₄ (g)	Cl-FAS (g)	-----
-----	Example of a comparison	1	81.2	0.26	9.5	4.04	5.0	EtOH (g) 0.1
40.0	16.6	20.8	EtOH (g) 0.1	N-HCl 6	40.0	--	--	16.6
0.36	0.4	ISO-L (g) 0.1	N-HCl 8	100	0.02	0.6	--	2
								EtOH (g) (c-HCl)
								----- [0036]

[Table 2]

----- Tetra-ethoxy gardenia fruit run Fluoro alkyl group Tetra-ethoxy silane One-month room temperature () [silica conversion] Content silane combination ** The storage back Weight % (A) object (silica conversion) Polymerization degree A tetra-ethoxy silane Weight % (B) Polymerization degree ----- Example 1 0.17 0.0021 1-2 1-2 2 0.17 0.0021 1-2 1-2 30.17 0.0005 1-2 1-2 4 0.17 0.0053 1-2 1-2 5 0.0860.0021 1-2 1-2 6 0.57 0.0021 1-2 1-2 7 0.84 0.0103 1-2 1-2 ----- Example of a comparison 1 0.55 0.0055 4-30 6-50 4 7.0 0.12 4-30 6-50 8 0.17 0.0021 1-3 4-30----- this solution for covering was measured using Fourier transform nuclear-magnetic-resonance equipment (FT-NMR; "EX270" by JEOL).

Consequently, only the absorption peak of the chemical shift showing existence of a tetra-ethoxy silane monomer (and the (part) hydrolyzate) was observed, and the absorption peak which shows existence of the polymer more than a trimer was not detected. In addition, the absorption peak of the chemical shift showing existence of a tetra-ethoxy silane monomer is (-82 ppm), it of a dimer is (-89 ppm), and it of a trimer is (-96 ppm).

[0037] And this solution for covering contained 0.002% of the weight of heptadecafluorodecyl trimethoxysilane by silica conversion by 0.17% of the weight of the tetra-ethoxy silane, and silica (SiO₂) conversion (refer to Table 2).

[0038] Moreover, after keeping this solution for water-repellent film covering for one month at a room temperature, when same measurement was performed, the polymer more than the same trimer as said measurement result was not detected. From now on, with this solution for water-repellent film covering, it will turn out that the reaction is not progressing in liquid. This shows that this solution is long lasting.

[0039] On the front face of the glass substrate which washed this solution for water-repellent film covering, it applied by the flow coat method under 30% of humidity, and a room temperature, was immediately left for about 5 minutes in the hydrochloric-acid-gas ambient atmosphere, and dried for about 1 minute under 30% of humidity, and a room temperature after that, and the water-repellent-finish glass plate was obtained.

[0040] About the obtained water-repellent-finish glass plate, the water repellence was first evaluated by the contact angle of water. Using the contact angle meter (product made from "CA-DT" Consonance Interface Science), waterdrop with a weight of 2mg was dropped at the glass plate front face, and the static contact angle was measured. In addition, it means that static water repellence is excellent, so that the value of this contact angle is large.

[0041] Moreover, waterdrop evaluated the engine performance which rolls the front face of a water-repellent-finish glass plate using whenever [tilt-angle]. Whenever [this tilt-angle] puts waterdrop with a diameter of 5mm on the water-repellent-finish glass plate front face arranged horizontally, makes a water-repellent-finish glass plate incline gradually, and is measured as an include angle (= criticality tilt angle) of a glass plate in case the waterdrop put on that front face begins to roll.

[0042] It can be estimated that dynamic water repellence is excellent, so that this critical tilt angle is small. For example, if this critical tilt angle is small, the raindrop adhering to the windshield aperture of the automobile under transit tends to disperse, and it means that an operator's field of view is hard to be barred.

[0043] Moreover, the smooth nature of the front face of the obtained water-repellent-finish glass evaluated in cyclic contact mode by measuring the shape of surface type of glass using the atomic force microscope (product made from "SPI3700" SEIKO Electron). That is, the surface roughness of water-repellent-finish glass is estimated by arithmetic mean granularity Ra and the ten-point average of roughness height Rz.

[0044] Next, weatherability irradiated and evaluated ultraviolet rays on water-repellent-finish glass. It

examined on condition that the following using the ultraviolet-rays-proof testing machine ("eye super UV circuit tester W-13", Iwasaki Electric make).

- Ultraviolet-rays reinforcement : 76**2mW /of the contact angles and the critical tilt angles of water were measured cm after 2, - black panel temperature:48**2 degree-C, - exposure cycle: (exposure 20 hours, and darkness 4 hours) / cycle, and - irradiation time [which, in addition, carries out an ion-exchange-water shower ring for 30 seconds for every hour]: 400 hours and, and an exposure.

[0045] Moreover, the following trials estimated abrasion resistance. An abrasion resistant test attaches a dry towel in a both-way abrasion tester (product made from New East Science), and is 0.3kg/cm² of loads. It is conditions and both-way sliding of the water-repellent film covering front face was carried out 3000 times. The contact angle and the critical tilt angle of water were measured after that. Moreover, the thickness of water-repellent film covering was measured with the transmission electron microscope. With the following examples and examples of a comparison to describe, the measurement result of each sample is shown in Table 3.

[0046]

[Table 3]

----- First stage Water-repellent film covering Weathering test After an antifriction trial Water-repellent film covering First stage Criticality Surface roughness After contact angle/ A contact angle/sample Thickness Contact angle Tilt angle Ra/Rz Critical tilt angle A critical tilt angle (nm) (degree) (degree) (nm) / (nm) / (degree) (degree) (degree) / (degree) -----
 ---- Example 1 40 112 7 0.4/3.5 88/18 103/10 example 2 40 111 6 0.4/4.184/19 104/9 example 3 40 106 9 0.3/2.5 81/22 101/10 example 4 40 113 5 0.4/3.9 89/16 101/10 example 5 20 111 6 0.5/4.4 83/21 98/12 example 6 100 112 5 0.2/2.6 88/17 106/8 example 7 60 113 4 0.3/2.9 88/16 107/8 -----

----- Example 1 of a comparison 60 101 15 0.3/6.2 65/35 96 / example 2 of 18 comparisons 80 102 13 0.3/5.7 61/39 76 / example 3 of 31 comparisons 60 92 23 0.5/9.1 60/37 71 / example 4 of 33 comparisons 100 104 18 0.6/8.6 67/38 97 / example 5 of 20 comparisons 100 94 22 0.6/10.2 61/35 69 / example 6 of 32 comparisons 10 112 34 7.9/29.8 85/33 71 / example 7 of 39 comparisons 10 110 18 3.2/19.3 83/22 38 / example 8 of 46 comparisons 40 111 6 0.4/3.0 85/18 Example 9 of 106/9 comparison 40 99 14 0.6/6.7 75/34 97/18-----

[0047] It applied by the flow coat method on the front face of the glass substrate which washed the solution for water-repellent film covering produced like the [example 2] example 1 in the hydrochloric-acid-gas ambient atmosphere, was left for about 5 minutes in the hydrochloric-acid-gas ambient atmosphere as it is, and dried for about 1 minute under 30% of humidity, and a room temperature after that, and the water-repellent-finish glass plate was obtained.

[0048] In the [examples 3 and 4] example 1, the solution for water-repellent film covering was prepared like the example 1 except having changed the addition of heptadecafluorodecyl trimethoxysilane into 0.005g or 0.05g. The presentation of the solution for water-repellent film covering is shown in Table 1.

[0049] And this solution for water-repellent film covering was used, like the example 1, it applied and dried and the water-repellent-finish glass plate was obtained. The result measured like the example 1 is shown in Table 2. In addition, the addition of heptadecafluorodecyl trimethoxysilane makes the case of 0.005g and 0.05g an example 3 and an example 4, respectively.

[0050] In addition, it measures in the column of "the polymerization degree of a silicon alkoxide" of Table 1 like the approach stated in the example 1, and expresses to it in the detected range of the minimum value (a monomer is 1) of the polymerization degree of a tetra-ethoxy silane (and the (part) hydrolyzate), and maximum.

[0051] In the [examples 5 and 6] example 1, the solution for water-repellent film covering was prepared like the example 1 except having changed the tetra-ethoxy silane addition into 0.3g or 2.0g. Furthermore, the water-repellent-finish glass plate was obtained like the example 1 using this solution.

The case where the additions of a tetra-ethoxy silane are 0.3g and 2.0g is made into an example 5 and an example 6, respectively. The presentation of the solution for water-repellent film covering is shown in Table 1, and the result measured like the example 1 is shown in Table 2.

[0052] [Example 7] ethanol It is heptadecafluorodecyl trimethoxysilane to 100g. 0.1g and tetra-ethoxy

silane 3.0g was added, it agitated for 30 minutes, and the solution for water-repellent film covering was obtained. After making the washed glass substrate immersed in the bath of the above-mentioned solution for water-repellent film covering and pulling up it the rate for 100mm/in a hydrochloric-acid-gas ambient atmosphere, it was made to dry for about 1 minute at RH and a room temperature 30%, and the water-repellent-finish glass plate was obtained. The presentation of the solution for water-repellent film covering is shown in Table 1, and the result measured like the example 1 is shown in Table 2.

[0053] It turns out that the water-repellent-finish glass plate obtained in the examples 1-7 shows the initial-contact angle of 106 degrees or more, and the initial criticality tilt angle of 9 or less times, and it has the outstanding water repellence. The contact angles and the critical tilt angles after a weathering test are 80 degrees or more and 22 degrees or less, respectively, and water repellence is falling a little. The contact angles and the critical tilt angles after an abrasion resistant test are 98 degrees or more and 12 degrees or less, respectively, and it turns out that it has the outstanding abrasion-proof nature.

[0054] When X-ray-photoelectron-spectroscopy (ESCA) analysis of the water-repellent-finish glass plate furthermore obtained in the examples 1-7 was carried out, on the front face, it is $F/Si=0.8-1.5$ in the atomic ratio of F and Si, and it turned out inside that it consists of oxidation silicon. That is, in the front face of water-repellent film covering, it turned out that the fluoro alkyl group which is a water-repellent radical is recognizing abundant existence.

[0055] Moreover, the thickness of water-repellent film covering was 20-100nm, and R_a was 0.5nm or less, and the surface roughness of the covering was less than $[R_z=5.0nm]$. Consequently, it was confirmed that the smooth nature of a water-repellent film covering front face is excellent.

[0056] Furthermore, as for the solution for water-repellent film covering used in the examples 1-7, neither contained the tetra-ethoxy silane which, as for the tetra-ethoxy silane, only the monomer or the polymer of less than 20 ****s is contained in it, and has the polymerization degree of 20 or more ****s.

[0057] Moreover, even after keeping these solutions for water-repellent film covering for one month at a room temperature, the polymerization object of the tetra-ethoxy silane in a solution did not change, but it was shown that the reaction is not progressing in liquid. As for the water-repellent-finish glass plate furthermore produced using these solutions for water-repellent film covering, change was not seen for an initial-contact angle and an initial criticality tilt angle, weatherproof ability, and wear-resistant ability.

[0058] [Example 1 of comparison] ethanol To 81.2g, it is a tetra-ethoxy silane. 9.5g and heptadecafluorodecyl trimethoxysilane 0.26g is added, and it agitates for 20 minutes, and, subsequently to this, is water. 4.04g and 0.1-N hydrochloric acid 5.0g was added and it agitated for 2 hours. Next, this solution was put into the hermetic container, it put for ten days at 25 degrees C, and the solution was obtained. This solution was diluted with ethanol 5 times, and water-repellent-finish liquid was obtained. The presentation of this solution for water-repellent film covering etc. was shown in Table 1. Moreover, it of the example of a comparison mentioned later was also shown in Table 1.

[0059] After applying by the flow coat method on the glass substrate which washed this water-repellent-finish liquid and drying it in drying room with a% [of humidity] of 30, and a temperature of 21 degrees C, further, in atmospheric air, at 120 degrees C, it was made to dry for 20 minutes, then, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and the water-repellent-finish glass plate was obtained. The result measured like the example 1 was shown in Table 2. Moreover, the result which the example of a comparison mentioned later measured was also shown in Table 2.

[0060] Furthermore, the fluoro alkyl group in the surface layer of water-repellent film covering is $F/Si=0.5$ (ESCA) in the atomic ratio of F and Si, and it was confirmed that there are few fluoro alkyl groups.

[0061] In the example 1 of the [example 2 of comparison] comparison, the water-repellent-finish glass plate obtained by performing only spreading and desiccation was made into the example 2 of a comparison, without performing 1-hour baking at the above-mentioned 250 degrees C.

[0062] As shown in Table 3, in especially this example 2 of a comparison, the property after an antifriction trial is not good. Although the reason is not certain, it is presumed as follows. That is, the

concentration of the tetra-ethoxy silane in the solution for water-repellent film covering (before dilution) is high, and since it moreover put for ten days after preparation, hydrolysis and the condensation polymerization reaction of a tetra-ethoxy silane progress in the solution for water-repellent film covering before spreading, and since the polymer of 20 or more ****s of a tetra-ethoxy silane generated, it thinks.

[0063] [Example 3 of a comparison] After keeping the solution for water-repellent film covering in the example 1 of a comparison for one month at a room temperature, when the same evaluation mentioned above was performed further, the polymerization object of the tetra-ethoxy silane in a solution was also changing a lot, and it was checked that the reaction is progressing in liquid. Furthermore, the water-repellent-finish glass plate produced like the example 1 of a comparison using this liquid was made into the example 3 of a comparison.

[0064] [Example 4 of comparison] ethanol They are tetra-ethoxy silane 40g and heptadecafluorodecyl trimethoxysilane to 85.3g. 1.92g was added and it agitated for 20 minutes, and subsequently 16.6g of water and 20.8g of 0.1-N hydrochloric acids were added, it agitated for 2 hours, this was put into the well-closed container, it was left at 25 degrees C for 24 hours, and the solution for water-repellent film covering was obtained. The washed glass substrate was pulled up [it was immersed and] and applied to this solution for water-repellent film covering, it calcinated at 250 degrees C after desiccation for 1 hour, and the water-repellent-finish glass plate was obtained.

[0065] [Example 5 of a comparison] After keeping this solution for water-repellent film covering for one month at a room temperature, when the same evaluation was performed further, the polymerization object of the tetra-ethoxy silane in a solution was also changing a lot, and it was checked that the reaction is progressing in liquid. Furthermore, the water-repellent-finish glass plate produced using this liquid was made into the example 5 of a comparison.

[0066] As a [example 6 of comparison] chlorofluorocarbon system solvent, it is tetra-chlorosilicane to CF₃CF₂CHCl₂ ("Asahi curine AK-225", Asahi Glass make)40g. 1g and heptadeca fluoro decyltrichlorosilane 1g was added, it agitated for 30 minutes, and the solution for water-repellent film covering was obtained.

[0067] Tetra-chlorosilicane was contained by the monomer or the dimer in the solution for water-repellent film covering. On the glass substrate which washed this solution for water-repellent film covering, it applied with the cotton pad under 30% of humidity, and a room temperature, and calcinated at 93 degrees C after desiccation for 1 hour, and after baking, solvent washing removed the superfluous silane from the glass front face, and the water-repellent-finish glass plate was obtained.

[0068] As shown in Table 3, in this example 6 of a comparison, the critical tilt angle of waterdrop is not good. Although the reason is not certain, it is presumed as follows. That is, since tetra-chlorosilicane does not dissolve in a fluorine system solvent at homogeneity, concentration nonuniformity occurs and very small irregularity is formed on the water-repellent covering front face after desiccation during covering at the time of membrane formation, it thinks.

[0069] The [example 7 of comparison] isoparaffin system hydrocarbon solvent ("Isopar L", product made from an exon) It is tetra-chlorosilicane to 79.24g. 0.36g and heptadeca fluoro decyltrichlorosilane 0.4g was added, it agitated for 30 minutes, and the solution for water-repellent film covering was obtained. Tetra-chlorosilicane was contained for the solution for water-repellent film covering by the monomer or the dimer in it.

[0070] On the glass substrate which washed this solution for water-repellent film covering, it applied in the flow coat under 30% of humidity, and a room temperature, and after desiccation, solvent washing removed the superfluous silane from the glass front face, and the water-repellent-finish glass plate was obtained. The result measured like the example 1 is shown in Table 3.

[0071] [Example 8 of comparison] ethanol It is heptadecafluorodecyl trimethoxysilane to 100g. 0.02g and tetra-ethoxy silane 0.6g was added, and it added, having agitated for 30 minutes and agitating 2g (product made from the Kanto chemistry) of concentrated hydrochloric acid subsequently, and the solution for water-repellent film covering was obtained.

[0072] On the front face of the glass substrate which washed this solution for water-repellent film

covering, applied by the flow coat method under 30% of humidity, and a room temperature, it was made to dry at a room temperature for about 1 minute, and the water-repellent-finish glass plate was obtained. [0073] It was confirmed by the outside surface layer of the covering by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) that it is $F/Si=1.3$ in the atomic ratio of F and Si. Moreover, it was checked that the polymerization objects of the tetra-ethoxy silane of the solution for water-repellent film covering are also 1 - a trimer.

[0074] After keeping the [example 9 of a comparison], however this solution for water-repellent film covering for one month at a room temperature, when the same evaluation was performed, the polymerization object of the tetra-ethoxy silane in a solution was changing a lot, and it was checked that the reaction is progressing in liquid. Furthermore, the water-repellent-finish glass plate produced using this liquid was made into the example 9 of a comparison.

[0075] As shown in Table 3, except for the examples 3, 5, and 9 of a comparison, the initial-contact angle was excellent also in which example of a comparison. About the initial criticality tilt angle, except for the example 8 of a comparison, also in which example of a comparison, it was large compared with the example mentioned above, waterdrop rolled, and it turned out that a sex is bad. In addition, the example 8 of a comparison was comparable as the above-mentioned example.

[0076] Moreover, the surface roughness of the obtained water-repellent-finish glass was also coarse compared with the above-mentioned example. Furthermore, it turned out that the weathering test is also inferior as compared with an above-mentioned example. Furthermore, it turned out that abrasion resistance is also inferior as compared with an above-mentioned example.

[0077]

[Effect of the Invention] The description of this invention is spreading or/and a desiccation process, and is the solution for water-repellent film covering being exposed to the ambient atmosphere of an acid or alkali, and making it react so that it can grasp from the above explanation.

[0078] Therefore, since there is no catalyst into the solution for water-repellent film covering, a reaction does not progress during storage. Consequently, it becomes possible to keep the life of liquid very long.

[0079] Moreover, fundamentally, since a baking process is not needed, it is the manufacture approach that productivity is high.

[0080] Furthermore, since orientation of the water-repellent radical is automatically carried out to a covering front face at the time of membrane formation, water-repellent film covering with a sufficient stacking tendency can be formed. In addition, water-repellent film covering is precise, and since it is excellent in smooth nature, the waterdrop which was very excellent rolls and it has a sex, abrasion-proof nature, and weatherability.

[Translation done.]